

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-228316

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/38	NUF	8319-4J		
// C 0 8 F 299/08	MRY	7442-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-34734

(22) 出願日 平成5年(1993)1月29日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 亀井 正直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 鈴木 智久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

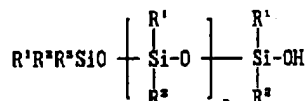
(54) 【発明の名称】 片末端ビニル重合性シリコンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は分子量および分子量分布が損なわれないことから品質が安定しており、しかも純度も高いことから、各種の重合性材料に撥水性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などを与える重合性シリコンとして有用とされる片末端ビニル重合性シリコンの新規な製造方法の提供を目的とするものである。

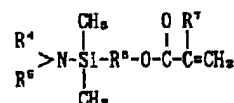
【構成】 本発明の片末端ビニル重合性シリコンの製造方法は、下記の

【化21】



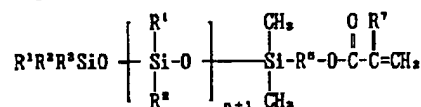
(ここにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、nは0～1,000の数)で示される片末端シラノールポリシロキサンと、下記の

【化22】



(R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基、R<sup>6</sup>は炭素数1～6の2価炭化水素基、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させて、式

【化23】

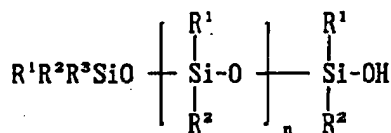


(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、nは前記に同じ)で示される片末端ビニル重合性シリコンを得ることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

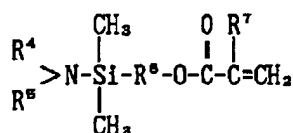
【請求項1】 下記の

【化1】



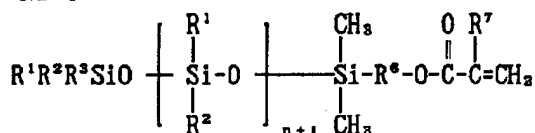
(ここに $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、 $n$ は0～1,000の数)で示される分子鎖片末端がシラノール基で封鎖されているポリシロキサンと、下記の

【化2】



(ここに $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^5$ は炭素数1～6の2価炭化水素基、 $\text{R}^7$ は水素原子またはメチル基)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させて、式

【化3】



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $n$ は前記に同じ)で示される分子鎖片末端ビニル重合性基を有する反応性シロキサンを得ることを特徴とする片末端ビニル重合性シリコーンの\*

\*製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は片末端ビニル重合性シリコーンの製造方法、特に分子量、分子量分布が損なわれていない片末端ビニル重合性シリコーンを純度よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 重合反応性シリコーンは各種(メタ)アクリル酸誘導体、ビニル系化合物と共重合することによって、この反応生物に撥水性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などを付与するためのものとして使用されている。この重合反応性シリコーンの製造については、アニオン重合開始剤として有機チウム化合物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属シラノレートを使用して、ヘキサメチルシクロトリシロキサンなどの環状シロキサンをリビング重合したのち、γ-メクタリルオキシプロピルジクロロシランと脱塩反応させるという方法が知られている(特公昭59-78236号公報参照)。

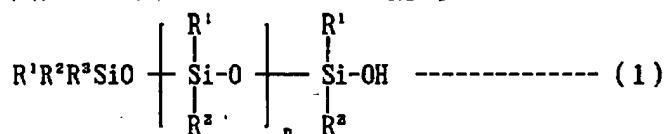
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法では過剰のクロロシランが用いられるために塩酸が副生してリビング重合したシロキサンが平衡化反応してしまい、これによってその分子量および分子量分布が変化して品質が安定化しなくなるという不利がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような不利を解決した片末端ビニル重合性シリコーンの製造方法に関するものであり、これは下記の一般式(1)

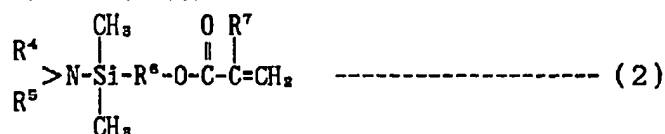
【化4】



(ここに $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、 $n$ は0～1,000の数)で示される分子鎖片末端がシラノール基で封鎖されている※

※ポリシロキサンと、下記の一般式(2)

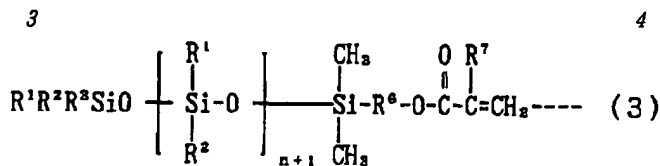
【化5】



(ここに $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ は同一または異種の炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^5$ は炭素数1～6の2価炭化水素基、 $\text{R}^7$ は水素原子またはメチル基)で示される(メタ)アクリロキシ

プロピルアミノシランとを反応させて、一般式(3)

【化6】

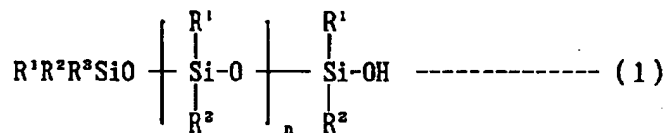


(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, nは前記に同じ)で示される分子鎖片末端ビニル重合性基を有する反応性シロキサンを得ることを特徴とするものである。

【0005】すなわち、本発明者らは分子量および分子分布が損なわれていない片末端ビニル重合性シリコーンを純度よく製造する方法を開発すべく種々検討した結果、前記した一般式(1)で示される片末端シラノール基を有するポリシロキサンと一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させると、容易に、かつ効率よく片末端ビニル重合性シロキサンの得られることを見出すと共に、このようにして得られたシロキサンは分子量、分子量分布も安定しており、純度もすぐれたものになるということを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

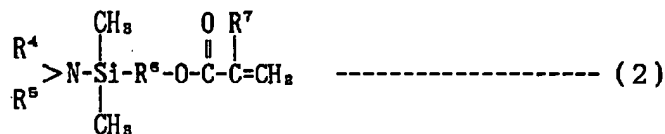
【0006】

【作用】本発明は片末端ビニル重合性シリコーンの製造\*



で示されるものであり、このR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基から選択されるもので、このR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は同一であっても異種のものであってもよい。

【0008】この片末端シラノールポリシロキサンは例えばヘキサメチルシクロトリシロキサンなどの環状シロキサンを一般式 RLi (Rは炭素数1~6の1価炭化水素基)で示されるメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウムなどの有機リチウム、KOH、NaOH、LiOHなどのアルカリ金属水酸化物、LiOCH<sub>3</sub>、LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NaOCH<sub>3</sub>、KOCH<sub>3</sub>、KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などのアルカリ金属アルコキシド、またはK、Na、Liなどのトリメチルシラノレート、トリエチルシラノレートなどから選択されるアニオンリビング開始剤を用いて反応させて片末端リチウムシラノレートポリシロキサンを製造し、これ※



で示されるものであり、このR<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>はR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>と同様の炭素数1~6のアルキル基、R<sup>6</sup>はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの炭素数1~6の

\*方法に関するものであり、これは前記した一般式(1)で示される片末端にシラノール基をもつポリシロキサンと一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させることを特徴とするものであるが、これによれば目的とする片末端ビニル重合性シリコーンをこのものを分子量、分子量分布を損なわずに、効率よく、しかも純度のすぐれたものとして得ることができるという有利性が与えられる。

【0007】本発明による片末端ビニル重合性シリコーンの製造は前記した一般式(1)で示される片末端シラノールポリシロキサンと一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させることによって行なわれる。ここに使用される片末端シラノールポリシロキサンは下記の一般式(1)

【化7】

※を過剰の水で処理することによって得たものとすればよい。

【0009】なお、このヘキサメチルシクロトリシロキサンと反応開始剤との反応はテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサンなどの極性溶媒中で行なうことがよく、これにはジメチルスルホキド、ジメチルホルミアミドなどを添加してもよいが、この反応は0~70℃、好ましくは10~25℃の温度で2~24時間、好ましくは3~5時間行なわせればよく、ここに得られる片末端シラノールポリシロキサンの分子量は始発剤としてのヘキサメチルシクロトリシロキサンと反応開始剤との配合量により調整することができる。

【0010】他方、ここに使用される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランは下記の一般式(2)

【化8】

2価炭化水素基、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基とされるものである。

【0011】なお、この(メタ)アクリロキシプロピル

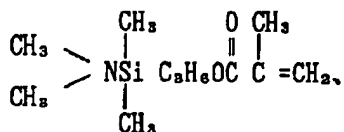
(4)

特開平6-228316

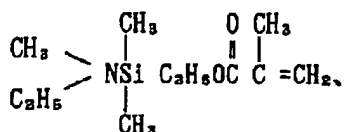
5

アミノシランとしては下記のもの为例示される。

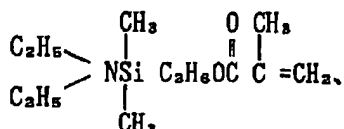
【化9】



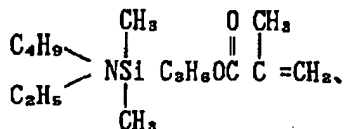
【化10】



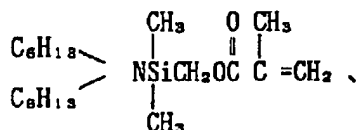
【化11】



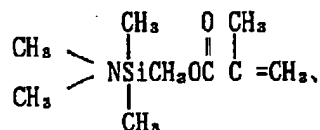
【化12】



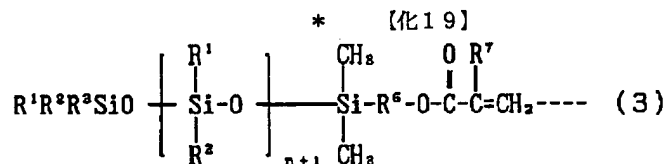
【化13】



【化14】



【化15】

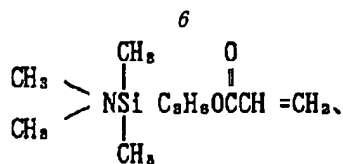


で示される片末端ビニル重合性シリコーンを容易に、かつ効率よく、しかも純度のよいものとして得ることができる。

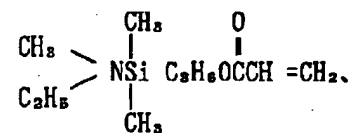
【0013】

【実施例】 つぎに本発明で使用するメタアクリロキシプロピルアミノシランの合成例および本発明の実施例、比較例をあげる。

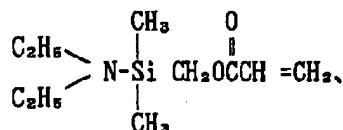
\*



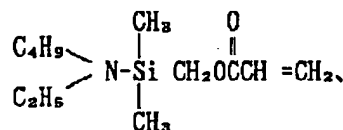
【化16】



【化17】



【化18】



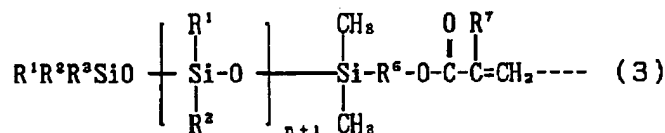
20

30

【0012】 本発明による片末端ビニル重合性シリコーンの製造方法はこの片末端シラノールポリシロキサンと（メタ）アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させるのであるが、これは一般式（1）で示される片末端シラノールポリシロキサンに対し一般式（2）で示される（メタ）アクリロキシプロピルアミノシランを 1.0～1.5 倍モル、好ましくは 1.0～1.1 倍モル添加し、無溶媒で、あるいはヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系の溶媒などのような活性水素をもたない溶媒中で、室温～110℃、好ましくは50～70℃の温度で反応させればよく、これによれば分子量、分子量分布に乱れない次式の一般式（3）

\*

【化19】



合成例（メタアクリロキシプロピルアミノシラン）

冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌機を取りつけた 500 ml の四ツ口フラスコに、ジエチルアミン 80g、トルエン 150g を入れ、氷冷下でメタアクリロキシプロピルジメチルクロロシラン 110g を滴下した。

【0014】 滴下終了後、室温で24時間攪拌したのち、ジエチルアミン塩酸塩をろ別し、トルエン留去後蒸留し

たところ、沸点が89~91℃/1mmHgの液体 93g (収率73%) が得られたので、これについて<sup>1</sup>H-NMR分析、IR分析したところつぎの結果が得られたので、これはメタアクリロキシプロピルアミノシランであることが確認された。

#### <sup>1</sup>H-NMR分析

0.2ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.7ppm (m, 2H, Si-CH<sub>2</sub>-), 1.1ppm (t, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 1.8ppm (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 2.0ppm (m, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.9ppm (g, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 4.1ppm (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 5.5ppm (m, 2H, =CH<sub>2</sub>),

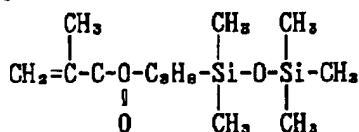
#### IR分析

1,750cm<sup>-1</sup>, 1,730cm<sup>-1</sup>, 1,800cm<sup>-1</sup>, 2,950cm<sup>-1</sup>,

#### 【0015】実施例1

攪拌機、温度計、滴下ロートを取りつけた50mlの三ツロフラスコにトリメチルシラノール 4.95g、トルエン 5g を入れ、これに室温で合成例で得たメタアクリロキシプロピルアミノシラン 12.9gを滴下したのち70℃で3時間攪拌し、トルエン留去後に蒸留したところ、沸点が85~86℃/1mmHgである液体9.8g (収率72%) が得られたので、これについて<sup>1</sup>H-NMR分析したところ、下記の結果が得られたので、このものは式

#### 【化20】



で示される片末端ビニル重合性シリコンであることが確認された。

#### 【0016】<sup>1</sup>H-NMR分析

0.1ppm (s, 9H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.2ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.7ppm (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-), 1.8ppm (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 2.0ppm (m, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 4.1ppm (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 5.5, 6.1ppm (m, 2H, =CH<sub>2</sub>),

#### 【0017】実施例2

攪拌機、温度計、冷却器を取りつけた5リットルのセパラブルフラスコ中で、乾燥テトラヒドロフラン3,000g、ヘキサメチルシクロトリシロキサン1,200gを溶解したのち、リチウムトリメチルシラノレート 26g、乾燥テトラヒドロフラン300gを入れ、室温で4時間攪拌したのち水洗し、有機層を乾燥した。ついで、これを60℃に加熱し、ここに合成例で得たメタアクリロキシプロピルアミノシラン 76.5gを滴下して2時間攪拌し、溶媒を120℃で減圧留去したところ、生成物1,210gが得られたので、このもののGPC測定、IR分析をしたところ、下記の結果が得られたので、このものは片末端メタクリルシロ

キサンであることが確認されたが、このものは分子量分布が1.06でこれらに乱れは見られなかった。

#### 【0018】GPC測定測定結果 (ポリスチレン換算)

M<sub>n</sub> 6,480,

M<sub>w</sub> 6,900,

多分散度 M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 1.06

#### IR分析結果

1,000~1,100cm<sup>-1</sup>, 1,250cm<sup>-1</sup>, 1,730cm<sup>-1</sup>, 2,950cm<sup>-1</sup>

#### 【0019】比較例1

攪拌機、温度計、冷却器を取りつけた100mlの三ツロフラスコに、乾燥テトラヒドロフラン3mlにリチウムトリメチルシラノレート 0.26gを溶解した溶液を入れ、これにヘキサメチルシクロトリシロキサン 12.0gを乾燥テトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を加え、室温で4時間攪拌したのち、メタアクリロキシプロピルジメチルクロロシラン0.864gを加えて1時間攪拌した。

【0020】ついで、ここに生成した塩化リチウムをろ別したのち、メタノールを加えて沈殿させ、さらにテトラヒドロフラン-メタノール系での再沈殿法で精製したところ、片末端メタクリルシロキサンが得られたので、これについてGPC測定、IR分析をしたところ、下記のとおり結果が得られたが、このものは分子量分布が1.13で実施例2のものと比較すると大きく、品質が安定しないものであった。

#### 【0021】GPC測定測定結果 (ポリスチレン換算)

M<sub>n</sub> 6,500,

M<sub>w</sub> 7,350,

多分散度 M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 1.13

#### IR分析結果

1,000~1,100cm<sup>-1</sup>, 1,260cm<sup>-1</sup>, 1,720cm<sup>-1</sup>, 2,980cm<sup>-1</sup>

#### 【0022】

【発明の効果】本発明は片末端ビニル重合性シリコンの製造方法に関するものであり、これは前記したように一般式(1)で示される分子鎖片末端がシラノール基で封鎖されているポリシロキサンと一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとを反応させて一般式(3)で示される分子鎖末端にビニル重合性基を有する反応性シロキサンを得ることを特徴とするものであるが、これによればこの片末端シラノールポリシロキサンと(メタ)アクリロキシプロピルアミノシランとの直接反応で目的とする片末端ビニル重合性シリコンを容易に、かつ効率よく得ることができ、しかもここに得られる片末端ビニル重合性シリコンは分子量、分子量分布が変化せず、品質が安定しており、純度もよいものになるという有利性が与えられる。